

⑫ 公開特許公報(A) 平2-8230

⑥Int.Cl.⁵

C 08 J 9/28

// C 08 L 23:04

識別記号

1 0 1
C E S

庁内整理番号

8517-4F
8517-4F

⑬公開 平成2年(1990)1月11日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全4頁)

⑭発明の名称 樹脂粒子及びその製造方法

⑰特 願 昭63-156966

⑱出 願 昭63(1988)6月27日

⑲発 明 者	栗 山	勝 美	埼玉県越谷市下間久里1135-1
⑲発 明 者	大 友	瑞 穂	埼玉県上尾市瓦葺2425-2
⑲発 明 者	黒 田	郊 一	東京都北区浮間4-18-13
⑲発 明 者	斉 藤	匡 史	東京都北区浮間4-18-13
⑲出 願 人	大日精化工業株式会社		東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号
⑲出 願 人	浮間合成株式会社		東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号
⑲代 理 人	弁理士 吉田 勝広		

明 細 書

1. 発明の名称

樹脂粒子及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) エチレン-ビニルアルコールコポリマーを主成分とし多孔性に形成されている樹脂粒子。

(2) ポリアミド樹脂を含む請求項1に記載の樹脂粒子。

(3) 粒径が2 μ m以下である請求項1及び2に記載の樹脂粒子。

(4) 形状が実質的に球形である請求項1及び3に記載の樹脂粒子。

(5) エチレン-ビニルアルコールコポリマーを主成分とする樹脂を溶剤に溶解し、貧溶剤との混合又は温度低下等によって、樹脂粒子を析出後乾燥することを特徴とする多孔質樹脂粒子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は樹脂粒子に関し、更に詳しくは粉体塗料用、発泡成型用、焼結成型用等の材料、ポリマー改質剤、樹脂成型品及び塗料等の艶消し剤、化粧品、トナー等の添加剤として有用であり、且つ製造及び使用に際して作業性に優れ、従来にない特徴を有する樹脂粒子を容易に提供することを目的とする。

(従来技術及びその問題点)

従来から種々の樹脂粒子が種々の方法により大量に生産され且つ多くの用途に使用されている。従来の樹脂粒子の中では、エチレン-ビニルアルコールコポリマー(以下EVOHという)又はポリアミド樹脂(以下PAという)の粉体化も試みられてきたが、特にEVOHについては固体のEVOHを機械的に粉砕する方法が用いられてきた。

しかしながら、EVOHは強靱なポリマーであるが故に、機械的に粉砕する為には強力なエネルギーと長時間を要し、更に機械的粉砕の特徴として均一且つ微細な粒径の粉体を得ることが困難で

あるという欠点があった。

又、樹脂粒子は用途によっては多孔性で且つ球形にすることが要求されるが、上記機械的粉碎方法では多孔性且つ球形な微粒子を得ることが困難であった。

その為にEVOHの特徴である強靱性、耐油・耐有機溶剤性、耐候性、吸水性等の特性を生かした樹脂粒子の用途開発が困難であった。

従って本発明は微細で均一粒径を有し且つ多孔性のEVOH樹脂粒子を安価にしかも安定的に大量生産で提供することである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は、上述の如き従来技術の要望に応えるべく鋭意研究の結果、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、EVOHを主成分とし多孔性に形成されている樹脂粒子及びEVOHを主成分とする樹脂を溶剤に溶解し、貧溶剤との混合又は温度低下等によって、樹脂粒子を析出後乾燥することを特徴とする多孔質樹脂粒子の製造方法である。

開環重合物、6-アミノカブロン酸の縮重合によるナイロン6、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸やセバシン酸等のジカルボン酸の縮重合によるナイロン66、ナイロン610、11-アミノウンデカン酸によるナイロン11、その他ナイロン12のホモポリマー及びコポリマー等が挙げられる。この様なPAは自己滑性に優れているので、得られる粉体の摩擦係数が低下し、実際の応用に際して粉末状態での流動性等が向上するので好ましい。

混合するPAはEVOH100重量部当り約1乃至50重量部の範囲が好適であり、混合量が上記範囲未満では混合した効果が不十分であり、又、上記範囲を越えるとPAの自己融着性によって粉体化が困難となるので好ましくない。

本発明の樹脂粒子は上記EVOH又はこれとPAとの混合物を適当な溶剤に溶解し、貧溶剤との混合又は温度低下等によって、樹脂粒子を析出後乾燥することによって得られる。

EVOH又はこれとPAとの混合物を溶解する

(作 用)

EVOHを主成分とする樹脂を溶剤に溶解し、貧溶剤との混合又は温度低下等によって、樹脂粒子を析出後乾燥することによって多孔性の樹脂粒子が微細に均一粒径で容易に提供できる。

(好ましい実施態様)

次に好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

本発明に使用するEVOHとは、エチレン-酢酸ビニルコポリマーの酸化物であって、特に好適なものは、エチレン含有量が20乃至60モル%であって、残りの酢酸ビニル単位の鹼化度が80%以上、好ましくは90%以上のものである。

本発明においては上記EVOHの粉体化に際してはEVOH単独でもよいし、その中にPAを混合して混合物として樹脂粒子とすることができる。

このようなPAとして好ましいものは、アミド結合(-CONH-)の繰返しによって主鎖を構成する合成線状PAであり、例えば、カプロラクタムの

溶剤としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等或いはこれらの混合物が挙げられ、これらの溶剤と混合して樹脂の溶解性を促進し又は溶液を安定化するものとして、水、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トルエン、キシレン等の貧溶剤、CaCl₂、LiCl、NaCl等のハロゲン化アルカリ土類金属又はアルカリ金属を単独又は混合して添加して使用することができる。

EVOH又はこれとPAとの混合物の溶解は攪拌機付き、常圧、加圧式又は加熱式等の溶解釜等従来公知のいずれの方法でもよく、溶解濃度は特に限定されないが、得られる樹脂粒子の粒径等のコントロール性を考慮すると好ましい濃度は5乃至50重量%である。

上記溶液から樹脂粒子を析出させる方法として、

(イ) 常温(<30℃)で樹脂を溶解しない溶剤

中に高温下で樹脂を溶解した溶液を常温以下に冷却する方法、

(ロ) 安定な樹脂溶液を攪拌しながら、この中に樹脂の貧溶剤を加え樹脂粒子を析出させる方法、

(ハ) 常温で樹脂を溶解し、その中に液体窒素を投入し冷却する方法又は容器の外から冷却する方法、

(ニ) 樹脂溶液から選択的に溶剤を蒸発(抽出)させて貧溶剤下で析出させる方法、

(ホ) 樹脂溶液を貧溶剤の中へ投入する方法、

(ヘ) 樹脂溶液をスプレイドライすることによって樹脂粒子を析出させる方法等が挙げられる。好ましい方法は(イ)及び(ロ)の方法であるが、本発明ではいずれの方法も使用できる。

上記方法で析出させた樹脂粒子は多孔性となっており、この多孔性を保持したまま樹脂粒子を溶媒から分離することが重要であり、高温で乾燥すると樹脂粒子同士が融着したり多孔性が失われたりするため、比較的低温で樹脂粒子から溶剤を除去するのが好ましい。しかしながら、用途によ

った球形である。

以上の如き本発明の樹脂子中にはPAの他に必要に応じて本発明の目的達成を妨げない範囲において他の樹脂、顔料、安定剤、滑剤、界面活性剤、繊維粉、金属粉等のいずれの添加剤も任意に混合することができる。

(効 果)

以上の如き本発明によれば、EVOHを主成分とする樹脂を溶剤に溶解し、貧溶剤との混合又は温度低下によって、樹脂粒子を析出後、乾燥することによって多孔性の樹脂粒子が微細に均一粒径で容易に提供される。

このような作用効果は、EVOH又はPAは多くの水素結合を有して結晶性及び凝集性が高いため、溶剤からの析出に際してゲル化せず、球形且つ多孔質に析出し且つ乾燥によってもこれらの球形及び多孔質を保持できるものと考えられる。

(実施例)

次に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中部又は%とあるのは特に断りのな

ては溶剤を分離することなくそのまま樹脂粒子の分散液としても使用することもできる。

溶剤と樹脂粒子とを分離する方法として、樹脂粒子の分散液を真空乾燥、凍結乾燥、遠心分離、濾過等の公知の方法で濃縮及び乾燥する方法が好ましい。

上記方法によって種々の粒径の樹脂粒子が得られるが、樹脂粒子の粒径の制御は、溶液の樹脂濃度、析出方法、濃縮方法、乾燥方法等の因子が複雑に作用する。粒径を小さくする方法として、溶液の樹脂濃度を低くして強力な攪拌下で析出させ、更に析出した樹脂粒子が凝集しないように、又は溶剤によって再溶解しないように低温でしかも強力な攪拌下で溶剤を除去し、乾燥することが望ましい。

この様にして得られた本発明の樹脂粒子は約0.5 μm 乃至2 μm 、好ましくは約0.5乃至5 μm の粒子径を有し、顕微鏡的にはスポンジ状の多孔質粒子であり、密度としては0.15乃至0.3 g/cm^3 であり、更に多くの場合に粒径の揃

い限り重量基準である。

実施例1

エチレン共重合比率47モル%のEVOH20部、メタノール60部及び水20部を攪拌機付き溶解釜に投入し、60℃で3時間の攪拌をし透明な樹脂溶液を得た。次に溶解釜を冷却しながら攪拌を続けた。溶液は次第に濁りを生じ5℃まで冷却すると樹脂粒子は完全に析出し白濁した樹脂粒子の分散液が得られた。

5℃の状態を全体を均一に混合しながら減圧蒸留を続け樹脂液の溶剤の抽出量が56部になったところで釜の温度を60℃まで上げて、5時間の乾燥を行って本発明の樹脂粒子を得た。このものの平均粒径は1 μm で比重は0.17 g/cm^3 であり、顕微鏡写真(第1図)から明らかなように多孔性で均一粒径の球形である。

上記樹脂粒子を艶消剤としてアクリル塗料100部当り50部の割合で混合分散し、この艶消塗料を軟質塩化ビニールレザーの表面に塗布した。得られた艶消しレザーは従来から使用されて

いるシリカを含む同じ塗料によるものと比較して艶消感に優れ、しかも爪等による表面の引っ掻き抵抗は著しく改善されていた。

実施例 2

エチレン共重合比率 44 モル% の EVOH (融点 164℃) 7 部及び共重合ナイロン (商品名プラタボンド M1276、融点 115℃) 3 部をエタノール 60 部及び水 30 部を含む溶解釜中で温度 80℃ で 3 時間の攪拌を行い樹脂を完全に溶解した。更にこの溶液中に塗料用酸化チタン顔料 2 部を加え均一に分散した。

次に温度を 50℃ に下げて攪拌を続けながら、エタノール/水 (重量比 4/6) の混合溶剤 60 部を少量づつ釜に加えて樹脂をコロイド状に析出させた。このものを常温下でスプレイドライ方式で乾燥を行い白色の樹脂粒子を得た。

更にこのものを攪拌機付き減圧容器に移し 30℃ で減圧乾燥し残りの溶剤を抽出し本発明の乾燥樹脂粒子を得た。この樹脂粒子の平均粒径は 5 μm で比重は 2 g/cm^3 であった。このものを粉

体塗料として流動浸漬法によって 190℃ に加熱した金属板に 40 乃至 50 μm の厚さの白色塗膜を形成した。この塗膜は光沢、物性、耐溶剤性等に優れており、粉体塗料として有用である。更に、この樹脂粒子を分級し、平均粒径 0.5 μm の樹脂粒子を取出し、ファンディションに応用したところ、使用した樹脂粒子の球形及び多孔性の性質に加えて、EVOH と PA の吸水性の効果によって、感触も良好で化粧の持ちも良好であった。

実施例 3

エチレン共重合比率 32 モル% の EVOH 30 部、メタノール 10 部、エタノール 30 部及び水 20 部を実施例 1 と同様に 60℃ で 10 時間で完全に溶解した。この溶液 100 部に対して水 100 部の割合で混合できる容量 200 cc の混合槽を有する瞬間混合機を使用して本発明の樹脂粒子を得た。この時の EVOH 溶液の温度 60℃、水の温度 5℃、瞬間混合機の攪拌翼の回転数は 3,000 rpm である。

混合槽から出てきた析出樹脂液は析出樹脂粒子と溶剤が分離した状態であった。このものを水で洗いながら遠心分離機にかけて、溶剤と析出樹脂粒子とを分離した。この樹脂粒子を弱く混合しながら 80℃ で乾燥し、平均粒径 1.5 μm の本発明の乾燥樹脂粒子を得た。この粒子の比重は 0.3 g/cm^3 で形状は球状であった。

この樹脂粒子を、予め離型剤を塗布した枠付きのステンレス板の上に均一になるように広げ、温度 200℃ のプレス機で圧力 50 kg/cm^2 、時間 10 分間のプレスをして成型した成型板を取出し常温まで冷却して樹脂粒子からなる成型体を得た。この成型体は通気性があり、耐油、耐有機溶剤性、強度に優れているのでフィルターとして有用であった。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の樹脂粒子の粒子構造を示す倍率 5,000 倍の顕微鏡写真である。

第 1 図



PAT-NO: JP402008230A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02008230 A
TITLE: RESIN PARTICLE AND
PRODUCTION THEREOF
PUBN-DATE: January 11, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KURIYAMA, KATSUMI	
OTOMO, MIZUHO	
KURODA, KOUICHI	
SAITO, TADASHI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
DAINICHISEIKA COLOR & CHEM MFG CO LTD	N/A
UKIMA CHEM & COLOUR MFG CO LTD	N/A

APPL-NO: JP63156966
APPL-DATE: June 27, 1988

INT-CL (IPC): C08J009/28 , C08J009/28

US-CL-CURRENT: 521/141

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a resin particle composed mainly of an ethylene-vinyl alcohol copolymer, formed in porous form and having useful

characteristics and excellent workability in production and use.

CONSTITUTION: The objective resin particle is composed mainly of an ethylene- vinyl alcohol copolymer and formed in porous form. The particle has a diameter of $\leq 2\text{mm}$ and essentially spherical shape. It can be produced by dissolving a resin composed mainly of the above copolymer in a solvent, precipitating the resin particles by mixing with a poor solvent or by decreasing the temperature and drying the precipitated particles. Preferably, the ethylene-vinyl alcohol copolymer has an ethylene content of 20-60mol% and a saponification degree of vinyl acetate of $\geq 80\%$.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio